

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-290259

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

(51)Int.Cl.

C02F 1/44  
B01D 61/02  
B01D 61/04  
B01D 61/08  
B01D 61/12

(21)Application number : 08-130685

(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1996

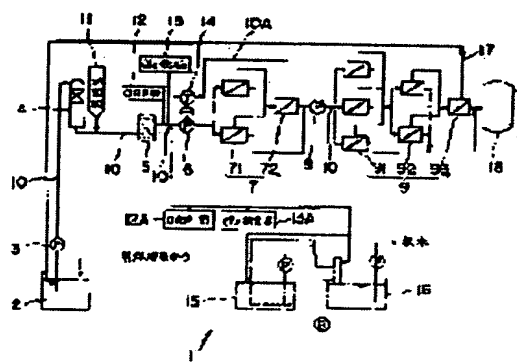
(72)Inventor : KAJIO SHOZO  
SOMEYA YOSHIO  
OKADA TOSHIYUKI  
MURAKAMI YOSHIAKI  
SHIMOZAKA KAZUTAKA

(54) DESALTING TREATMENT USING REVERSE OSMOTIC MEMBRANE, DEVICE THEREFOR AND OPERATION OF THE DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To surely prevent the oxidation deterioration of a reverse osmotic membrane and to suppress the degradation of a desalting ratio.

**SOLUTION:** In this desalting treating method using the reverse osmotic membrane, the water to be treated is subjected to the desalting treatment by using the reverse osmotic membrane after adding sodium bisulfite to a pretreated water containing a heavy metallic ion such as copper ion. The oxidation-reduction potential of a concentrated water after desalting treatment with a high pressure reverse osmotic device 7 is kept at a prescribed value (e.g. 350mV) or below by removing a dissolved oxygen in the pretreated water by using a vacuum deaeration tower 4 before supplying the pretreated water to the high pressure reverse osmotic device 7.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3491268

[Date of registration]

14.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-290259

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>            | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I                    | 技術表示箇所      |
|--------------------------------------|-------|--------|------------------------|-------------|
| C 0 2 F 1/44                         |       |        | C 0 2 F 1/44           | G<br>A<br>D |
| B 0 1 D 61/02<br>61/04               | 5 0 0 |        | B 0 1 D 61/02<br>61/04 | 5 0 0       |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 10 頁) 最終頁に続く |       |        |                        |             |

(21) 出願番号 特願平8-130685

(22) 出願日 平成8年(1996)4月27日

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都文京区本郷5丁目5番16号

(72) 発明者 梶尾 省三

東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガ  
ノ株式会社内

(72) 発明者 染谷 芳男

東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガ  
ノ株式会社内

(72) 発明者 岡田 敏行

東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガ  
ノ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小原 肇

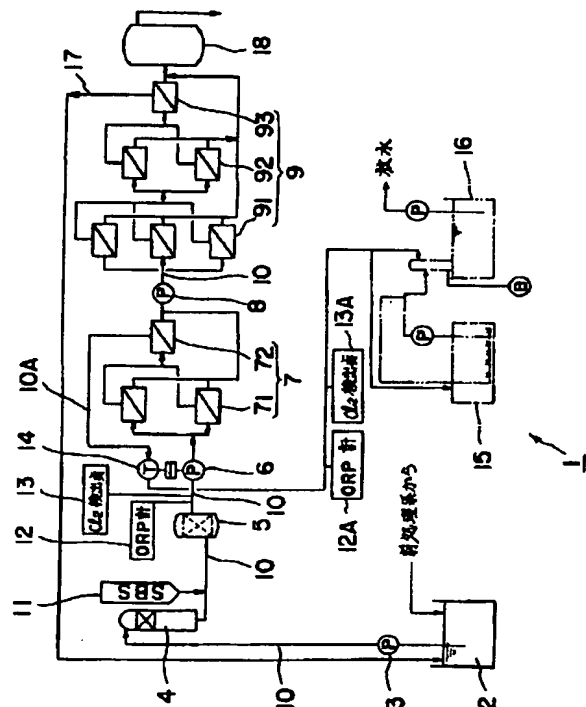
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逆浸透膜を用いた脱塩処理方法及びその装置並びに逆浸透膜を用いた脱塩処理装置の運転方法

(57) 【要約】

【課題】 溶存酸素に強い逆浸透膜モジュールを使用し、重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加して前処理水の酸化還元電位を下げて逆浸透膜モジュールの酸化劣化を防止しているにも拘らず、逆浸透膜が劣化し、逆浸透膜モジュールの脱塩率が低下する。

【解決手段】 本発明の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法は、銅イオン等の重金属イオンを含有する前処理水に重亜硫酸ナトリウムを添加して脱塩素処理した後、逆浸透膜を用いて被処理水を脱塩処理する方法において、前処理水を高圧逆浸透装置7に供給する前に前処理水の溶存酸素を真空脱気塔4を用いて除去することにより高圧逆浸透装置7による脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位を所定の値(例えば、350mV)以下に維持することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理水に重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加して脱塩素処理した後、逆浸透膜を用いて被処理水を脱塩処理する方法において、脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持することを特徴とする逆浸透膜を用いた脱塩処理方法。

【請求項2】 上記濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持するために、上記被処理水を上記逆浸透膜に供給する前に上記被処理水の溶存酸素を除去することを特徴とする請求項1に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法。

【請求項3】 上記被処理水を真空脱気して溶存酸素を除去することを特徴とする請求項2に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法。

【請求項4】 上記被処理水に重亜硫酸ナトリウムを添加して溶存酸素を除去することを特徴とする請求項2に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法。

【請求項5】 被処理水に重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加する薬品添加手段と、この薬品添加手段により添加された還元剤による脱塩素処理後の被処理水を脱塩処理する逆浸透膜とを備えた脱塩処理装置において、上記逆浸透手段から流出する濃縮水の酸化還元電位を監視する手段を上記逆浸透手段の下流側に設けたことを特徴とする逆浸透膜を用いた脱塩処理装置。

【請求項6】 上記被処理水の溶存酸素を除去する手段を上記逆浸透手段の上流側に設け、上記濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持することを特徴とする請求項5に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置。

【請求項7】 上記被処理水の溶存酸素を除去する手段として真空脱気手段を設けたことを特徴とする請求項6に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置。

【請求項8】 上記被処理水の溶存酸素を除去する手段として重亜硫酸ナトリウムを添加する添加手段を設けたことを特徴とする請求項6に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置。

【請求項9】 被処理水に重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加して脱塩素処理した後、逆浸透膜を用いて被処理水を脱塩処理する装置を運転する方法において、脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位を監視し、その酸化還元電位を所定の値以下に維持するために、上記逆浸透膜を酸洗浄して上記逆浸透膜に蓄積された重金属類を除去することを特徴とする逆浸透膜を用いた脱塩処理装置の運転方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、逆浸透膜を用いた脱塩処理方法及びその装置に関し、更に詳しくは、逆浸透膜の酸化劣化を防止することができる逆浸透膜を用いた脱塩処理方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、塩類を含有する被処理水（原水）を脱塩処理する場合に逆浸透膜モジュールが広く用いられている。ところが、原水中にはバクテリア等の微生物や金属酸化物等の懸濁物質等、逆浸透膜に悪影響を及ぼす有害物質が含まれているため、原水を逆浸透膜モジュールに供給する前に、原水の前処理を行って有害物質を除去している。具体的には、例えば原水に電解塩素、次亜塩素酸ナトリウム等を添加して微生物を殺菌し、更にその原水を濾過して懸濁物質を除去するなどの処理を行っている。この前処理水には殺菌用として用いた塩素が残留し、この残留塩素が逆浸透膜モジュールを酸化劣化させるため、前処理水を逆浸透膜モジュールに供給する前に、前処理水に還元剤として重亜硫酸ナトリウムを例えば1～10ppm添加して残留塩素を除去し、逆浸透膜モジュールの酸化劣化を防止している。また、前処理水には溶存酸素が存在し、溶存酸素が逆浸透膜モジュールを酸化劣化するため、現在では溶存酸素に強い材質（例えば、架橋全芳香族ポリアミド）を逆浸透膜モジュールに使用し、溶存酸素による酸化劣化を防止している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法の場合には、溶存酸素に強い逆浸透膜モジュールを使用し、重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加して前処理水の酸化還元電位を下げて逆浸透膜モジュールの酸化劣化を防止しているにも拘らず、逆浸透膜が劣化し、逆浸透膜モジュールの脱塩率が低下するという課題があった。

【0004】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、逆浸透膜の酸化劣化を確実に防止し、脱塩率の低下を抑制することができる逆浸透膜を用いた脱塩処理方法及びその装置並びに逆浸透膜を用いた脱塩処理装置の運転方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、逆浸透膜の酸化劣化のメカニズムについて種々検討した結果、溶存酸素と銅イオン等の重金属と更に重亜硫酸ナトリウムが共存すると、何等かの反応を起こし、溶存酸素のみが存在したり、銅イオン等の重金属と重亜硫酸ナトリウムが共存する場合よりも格段に強い酸化環境が形成されることを知見した。更に、この現象は海水のように高濃度の塩化ナトリウムを含む被処理水を処理する場合にはこの塩化ナトリウムが逆浸透膜に有害な残留塩素濃度を上昇させる原因になることも知見した。

【0006】更に、これら三者による酸化環境は重金属が蓄積される逆浸透膜モジュール内でより強くなることを見出した。従って、逆浸透膜モジュールの酸化劣化を防止する場合には、逆浸透膜モジュールへの供給水の酸化還元電位を監視するよりも、逆浸透膜モジュール内の濃縮水の酸化還元電位を監視することの方が遥かに重

要であり、濃縮水の酸化還元電位の監視により逆浸透膜モジュールの酸化環境をよりの確に管理できることを知見した。

【0007】尚、特開平7-308671号公報に本発明と同種の技術が開示されている。この公報では銅イオンの存在下で塩化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム及び重亜硫酸ナトリウムが共存した時にのみ前述の現象が起こることが指摘され、その解決策として前処理水をpH4以下の酸性領域に保って炭酸水素ナトリウムを除去する前処理方法、及びその被処理水中の銅イオンをマスキング剤（封鎖剤）により封鎖し、銅イオンの影響を除去する前処理方法が提案されている。この前処理方法は供給水の酸化還元電位を低下させる点においては有効であるが、この方法はあくまでも供給水の酸化還元電位を管理する方法で、脱塩処理装置の運転方法という観点からすれば従来の運転方法の域を出ないものであり、上記課題を解決するには不十分であった。

【0008】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、請求項1に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法は、被処理水に重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加して脱塩素処理した後、逆浸透膜を用いて被処理水を脱塩処理する方法において、脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持することを特徴とするものを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の請求項2に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法は、請求項1に記載の発明において、上記濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持するために、上記被処理水を上記逆浸透膜に供給する前に上記被処理水の溶存酸素を除去することを特徴とするものである。

【0010】また、本発明の請求項3に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法は、請求項2に記載の発明において、上記被処理水を真空脱気して溶存酸素を除去することを特徴とするものである。

【0011】また、本発明の請求項4に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法は、請求項2に記載の発明において、上記被処理水に重亜硫酸ナトリウムを添加して溶存酸素を除去することを特徴とするものである。

【0012】また、本発明の請求項5に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置は、被処理水に重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加する薬品添加手段と、この薬品添加手段により添加された還元剤による脱塩素処理後の被処理水を脱塩処理する逆浸透膜とを備えた脱塩処理装置において、上記逆浸透手段から流出する濃縮水の酸化還元電位を監視する手段を上記逆浸透手段の下流側に設けたことを特徴とするものである。

【0013】また、本発明の請求項6に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置は、請求項5に記載の発明において、上記被処理水の溶存酸素を除去する手段を上記逆浸透手段の上流側に設け、上記濃縮水の酸化還元電位を所

定の値以下に維持することを特徴とするものである。

【0014】また、本発明の請求項7に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置は、請求項6に記載の発明において、上記被処理水の溶存酸素を除去する手段として真空脱気手段を設けたことを特徴とするものである。

【0015】また、本発明の請求項8に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置は、請求項6に記載の発明において、上記被処理水の溶存酸素を除去する手段として重亜硫酸ナトリウムを添加する添加手段を設けたことを特徴とするものである。

【0016】また、本発明の請求項9に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置の運転方法は、被処理水に重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加して脱塩素処理した後、逆浸透膜を用いて被処理水を脱塩処理する脱塩処理装置を運転する方法において、脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位を監視し、その酸化還元電位を所定の値以下に維持するために、上記逆浸透膜を酸洗浄して上記逆浸透膜に蓄積された重金属類を除去することを特徴とするものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、図1及び図2に示す実施に基づいて本発明を説明する。尚、各図中、図1は本発明の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法の一実施態様に好適に用いられる逆浸透方式の脱塩処理装置を示す構成図、図2は重亜硫酸ナトリウムの添加量と濃縮水の酸化還元電位と供給水の酸化還元電位の差との関係を示すグラフである。

【0018】まず、本発明の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法の一実施態様に好適に用いられる逆浸透方式の脱塩処理装置について説明する。本脱塩処理装置は、例えば逆浸透膜を主体に構成された逆浸透膜モジュールを用いて被処理水を脱塩処理して淡水化する装置で、一般に、被処理水の前処理系の下流側に配置されている。被処理水の前処理系では、通常、被処理水（海水等の原水）に電解塩素、次亜塩素酸ナトリウムを添加して被処理水中のバクテリア等の微生物を殺菌し、次いで、被処理水に塩化第二鉄等の凝集剤を添加して懸濁物質を凝集した後、濾過装置により凝集物を濾過し、濾過水を前処理水として濾過水受け槽で一時的に貯留するようにしてある。

【0019】さて、本脱塩処理装置1は、例えば図1に示すように、濾過水受け槽2内の前処理水を給水ポンプ3を介して受給し、前処理水を真空脱気して前処理水の溶存酸素を除去する真空脱気塔4と、真空脱気塔4からの前処理水に含まれている残留懸濁物質を除去する保安フィルタ5と、保安フィルタ5で処理された前処理水を所定の圧力（例えば、66Kg/cm<sup>2</sup>）まで昇圧し、高圧供給水として供給する高圧給水ポンプ6と、高圧給水ポンプ6から受給した高圧供給水を脱塩処理する高圧逆浸透装置7と、高圧逆浸透装置7の透過水を例えば2

6 Kg/cm<sup>2</sup>に調整し、低圧給水として供給する低圧給水ポンプ8と、低圧給水ポンプ8から受給した低圧給水を脱塩処理する低圧逆浸透装置9とを備え、高圧給水を2段階で脱塩処理して淡水化するように構成されている。そして、上記各構成機器は配管10によって互いに接続されている。

【0020】而して、上記真空脱気塔4内には例えばテラレットパッキン等の充填材が充填され、真空ポンプ等の真空排気装置（図示せず）により溶存酸素濃度を0.5 ppm以下に低下させるために、例えば10～100 Torrの減圧環境を作るようにしてある。従って、真空脱気塔4内へ供給された前処理水は充填材と接触しながら充填剤表面で薄膜流を作って塔下部へ流下する間に真空脱気処理により溶存酸素が除去されるようになって

いる。

【0021】上記真空脱気塔4と保安フィルタ5間の配管10には薬品添加手段として重亜硫酸ナトリウムを供給する供給源（以下、「SBS供給源」と称す）11が接続され、このSBS供給源11から脱気処理後の前処理水に重亜硫酸ナトリウムを添加し、重亜硫酸ナトリウムにより前処理水を脱塩素処理により残留塩素を除去するようにしてある。また、上記保安フィルタ5と高圧給水ポンプ6間の配管10には前処理水の酸化還元電位及び残留塩素を測定する酸化還元電位計（以下、「ORP計」と称す）12及び塩素検出点（以下、「C1、検出点」と称す）13が設けられ、脱酸素処理、脱塩素処理後の前処理水の酸化還元電位及び残留塩素を監視するようにしてある。尚、C1、検出点は被検出水をサンプリングする箇所であり、サンプル水中の残留塩素はオートリジン法により測定するが、残留塩素計により測定する場合もある。

【0022】また、上記高圧逆浸透装置7は、前段の第1逆浸透膜モジュール71と後段の第2逆浸透膜モジュール72とから構成され、高圧給水を2段階で順次脱塩処理するようにしてある。各逆浸透膜モジュール71、72は、逆浸透膜を介して一次側と二次側に区画されている。高圧給水は第1逆浸透膜モジュール71の一次側へ流入し、脱塩処理後の濃縮水は第1逆浸透膜モジュール71の一次側から流出する。また、第1逆浸透膜モジュール71の逆浸透膜を透過した透過水はその二次側から流出するようにしてある。そして、第1逆浸透膜モジュール71の一次側から流出した濃縮水は第2逆浸透膜モジュール72の一次側に流入して更に脱塩処理され、第1、第2逆浸透膜モジュール71、72の二次側から流出した透過水はそれぞれ処理水として配管10において合流し、この処理水が低圧給水ポンプ8を介して低圧逆浸透装置9へ供給されるようにしてある。また、第2逆浸透膜モジュール72の濃縮水（高圧逆浸透装置7の濃縮水）は配管10Aを介して動力回収タービン14へ供給され、濃縮水の圧力により動力回収タービ

ン14を駆動させ、高圧給水ポンプ6の駆動力を補充するようにしてある。

【0023】動力回収タービン14には配管10Aを介して濃縮水槽15、16に接続され、動力回収タービン14においてエネルギーを消費した濃縮水は常圧で配管10Aを介して濃縮水槽15、16に供給され、ここで濃縮水をpH7前後の中性領域に調整し、更に脱塩素処理後の余剰の重亜硫酸ナトリウムを酸化するなどして濃縮水を無害化した後放水するようにしてある。また、動力回収タービン14と濃縮水槽15、16を連絡する配管10Aには濃縮水の酸化還元電位及び残留塩素を測定するORP計12A及びC1、検出点13Aが設けられ、濃縮水の酸化還元電位及び残留塩素を監視するようにしてある。

【0024】上記第1、第2逆浸透膜モジュール71、72としては、例えば従来から公知のスパイラル型、管型、平面型及び中空糸型等を用いることができる。また、第1逆浸透膜モジュールに用いられる逆浸透膜としては、例えば三酢酸セルロース膜、架橋全芳香族ポリアミド等の従来公知の溶存酸素に強い半透膜を用いることができる。このことは後述する低圧逆浸透装置9の場合についても同様のことが云える。

【0025】また、上記低圧逆浸透装置9は低圧給水ポンプ8からの低圧給水を例えば3段階の第1、第2、第3逆浸透膜モジュール91、92、93で順次脱塩処理し、淡水化するように構成されている。低圧逆浸透装置9内では、第1、第2逆浸透膜モジュール91、92において順次脱塩処理され、最終の濃縮水が第3逆浸透膜モジュール93の一次側から流出するようにしてある。この濃縮水は、高圧逆浸透装置7から流出する濃縮水よりも格段に塩濃度が低いため、回収配管17を介して上記濾過水受け槽2で回収され、前処理系からの前処理水と共に上述の脱塩処理を行うようにしてある。また、第1、第2、第3逆浸透膜モジュール91、92、93それぞれの二次側から流出する透過水は塩類が殆ど除去されて淡水化された状態で配管10において合流し、配管10を介してサックバックタンク18内に流入し、ここで透過水の一部が貯留される。サックバックタンク18は逆浸透装置が停止した時に正浸透により浸出する水量を供給する水を貯留するようにしてある。

【0026】次に、上記脱塩処理装置1を用いた本発明の脱塩処理方法の一実施態様について説明する。まず、濾過水受け槽2内の前処理水（被処理水に相当する）を給水ポンプ3を介して例えば20～200 m<sup>3</sup>/時の流量で真空脱気塔4内へ供給すると、真空脱気塔4内では充填材を通過する間に前処理水を真空脱気して溶存酸素を除去する。真空脱気塔4から流出した脱酸素処理後の前処理水にはSBS供給源11から重亜硫酸ナトリウムを添加し、その濃度を例えば3～15 ppm、例えば9 ppmに調整し、前処理水が保安フィルタ5を経由して

高圧逆浸透装置7へ到達するまでの間に重亜硫酸ナトリウムにより前処理水の残留塩素を還元、除去する。重亜硫酸ナトリウムの添加量は前処理水の水質にもよるが、通常は残留塩素を除去する量、例えば残留塩素が1当量に対して2当量以上が好ましい。そして、保安フィルタ5から前処理水が流出すると、ORP計12及びC1、検出点13によりその前処理水の酸化還元電位及び塩素を測定する。その測定結果によれば、前処理水（高圧逆浸透装置7への供給水）の酸化還元電位は $-93 \sim 31$  mVであり、塩素は検出されなかった。

【0027】また、脱酸素、脱塩素後の前処理水を高圧給水ポンプにより例えば $66 \text{ Kg/cm}^2$ に昇圧した後、高圧逆浸透装置7の第1逆浸透膜モジュール71の一次側の流入口へ高圧供給水として供給すると、第1逆浸透膜モジュール71において脱塩処理を受け、第1逆浸透膜モジュール71の一次側から濃縮水が流出し、二次側から透過水が流出する。濃縮水は第2逆浸透膜モジュール72の一次側へ流入し、ここで脱塩処理を受けて更に濃縮されて一次側の流出口から流出し、配管10Aを介して動力回収タービン14へ供給される。また、第2逆浸透膜モジュール72の二次側の流出口から透過水が流出し、第1逆浸透膜モジュール71の透過水と配管10で合流し、低圧給水ポンプ8により圧力調整された後、低圧逆浸透装置9の第1逆浸透膜モジュール91の一次側の流入口に供給される。

【0028】濃縮水が高圧逆浸透装置7から動力回収タービン14を経由して濃縮水槽15、16へ到達する前に、ORP計12A及びC1、検出点13Aで濃縮水の酸化還元電位及び塩素を測定した。その結果、濃縮水の酸化還元電位は $-16 \sim 56$  mVで、塩素はいずれの検出点でも検出されなかった。また、高圧逆浸透装置7から流出した濃縮水の銅イオン濃度を測定した結果、その濃度は $1.7 \text{ ppb}$ であった。これらのことから、第2逆浸透膜モジュール72から流出した濃縮水に銅イオン等の重金属イオンが存在しても、前述した理由から濃縮水の酸化還元電位は所定の値である上記逆浸透膜の制限値（上記逆浸透膜が許容できる酸化還元電位の値、例えば濃縮海水の酸化還元電位に相当する値である $350$  mV）よりも格段に低く、しかも残留塩素が検出されないため、この濃縮水が逆浸透膜モジュール71、72の逆浸透膜を酸化劣化する虞はない。

【0029】本実施態様では第1、第2逆浸透膜モジュール71、72において銅イオン等の重金属イオンが捕捉され、余剰の重亜硫酸ナトリウムが残留していても、濃縮水において酸化還元電位が上昇し、塩素が発生する条件、即ち、重金属イオンと重亜硫酸ナトリウムと溶存酸素の三者が共存する条件のうち、一要素である溶存酸素が除去されて濃縮水中に残存しないため、上述のように濃縮水の酸化還元電位（ $-16 \sim 56$  mV）が供給水の酸化還元電位（ $-93 \sim 31$  mV）と比較してそれは

ど上昇せず、また、塩素が発生することもなく、ひいては逆浸透膜を酸化劣化する虞もない。ところが、重亜硫酸ナトリウムを $9 \text{ ppm}$ 添加して真空脱気処理を施さない従来の脱塩処理方法の場合には、下記表1に示すように供給水の酸化還元電位（ $240$  mV）と比較すると濃縮水の酸化還元電位が $780$  mVと急激に上昇し、しかも塩素が発生し、濃縮水側で極めて強い酸化環境を形成していることが判る。このことから、逆浸透膜の酸化劣化を防止するには、供給水側よりも濃縮水側の酸化還元電位を監視することが極めて重要であることが判る。

尚、本実施形態で使用した供給水中の銅イオン濃度は $0.2 \sim 1.7 \text{ ppb}$ であり、濃縮水中的銅イオン濃度は $1.2 \sim 1.7 \text{ ppb}$ であった。また、第1逆浸透膜モジュール71に付着した銅の量を測定した結果、膜モジュール内に収納された逆浸透エレメント1本当たりの銅付着量は $11.44 \text{ mg}$ であった。

【0030】以上説明したように本実施形態によれば、濃縮水の酸化還元電位を所定の値（逆浸透膜の膜種にもよるが、例えば架橋全芳香族ポリアミド製の逆浸透膜の場合には $350$  mV）以下に維持するようにしたため、ただ単に高圧逆浸透装置7への供給水の酸化還元電位を下げるだけでは防止し得なかった逆浸透膜の酸化劣化を確実に防止し、脱塩率の低下を抑制することができる。

【0031】また、本実施形態によれば、濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持するために、前処理水を供給水として高圧逆浸透装置7へ供給する前に、強い酸化環境を形成する条件（重亜硫酸ナトリウム＋溶存酸素＋銅イオン等の重金属イオン）のうち、一要素である溶存酸素を真空脱気塔4を用いて前処理水から除去するようにしたため、他の要素である銅イオン等の重金属イオン及び余剰の重亜硫酸ナトリウムが供給水及び濃縮水に残存していても、濃縮水の酸化還元電位を殆ど上昇させることなく、しかも塩素の発生を防止して高圧逆浸透装置7の逆浸透膜の酸化劣化を防止することができ、ひいては重金属イオンを封鎖する封鎖剤を新たに添加する必要がない。また、高圧逆浸透装置7の逆浸透膜で銅イオン等の重金属イオンが捕捉されていても、上述した理由から逆浸透膜の濃縮水側の膜面において酸化還元電位が上昇したり、塩素が発生することがなく、高圧逆浸透装置7の逆浸透膜の酸化劣化を効果的に防止することができる。

【0032】次に、本発明の脱塩処理方法の他の実施態様について説明する。本実施態様では前処理水を真空脱気して溶存酸素を除去する方法に代えて、濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持するために、前処理水に重亜硫酸ナトリウムを添加し、重亜硫酸ナトリウムを用いて残留塩素のみならず溶存酸素をも除去する方法で、本実施態様に適用される脱塩処理装置は、図1に示す脱塩処理装置1の真空脱気塔4を省略し、その他は図1に

示したものに準じて構成されたものである。また、被処理水は上記実施形態で使用したものと同一の水を使用した。そこで、図1を参照しながら本実施態様の特徴となる部分を中心に説明する。

【0033】本実施態様では、濾過水受け槽2内の前処理水を保安フィルタ4へ供給する前に、配管10を通る前処理水に重亜硫酸ナトリウムを添加する。従来の脱塩処理方法の場合には、重亜硫酸ナトリウムは単に被処理水中に残留する塩素を除去するためにのみ用いられていたが、本実施形態の場合には、重亜硫酸ナトリウムの還元作用に着目し、重亜硫酸ナトリウムを用いて残留塩素のみならず溶存酸素をも除去する点に大きな特徴がある。即ち、重亜硫酸ナトリウムは、水中では塩素と迅速に反応して塩素を除去するが、酸素との反応は塩素と比較すれば遅く、溶存酸素を除去する場合には塩素の場合と比較して多少時間が掛かるが、重亜硫酸ナトリウムはこれら両者と水中で確実に反応し、残留塩素のみならず溶存酸素をも確実に除去することができる。

【0034】そこで、本実施態様では、重亜硫酸ナトリウムの添加量を下記の表1に示すように変化させ、その都度、ORP計12、12A及びC1、検出点13、13Aを用いて供給水及び濃縮水の酸化還元電位及び残留塩素をそれぞれ測定し、この測定結果における重亜硫酸ナトリウムの添加量と酸化還元電位及び塩素との関係を下記表1に示した。また、重亜硫酸ナトリウムの添加量と濃縮水の酸化還元電位と供給水の酸化還元電位の差との関係を図2に示した。

【0035】下記表1によれば、重亜硫酸ナトリウムの添加量が40～100ppmの場合には、濃縮水の酸化還元電位が295～130mVで所定の値（前述した逆浸透膜の制限値である350mV）よりもかなり低く、塩素も検出されず、しかも濃縮水の酸化還元電位と供給水のそれ（150～80mV）と比較してもそれほど上昇していないことが判る（図2参照）。従って、重亜硫酸ナトリウムを40～100ppm添加すると、重亜硫酸ナトリウムは単に脱塩素処理で消費されるのではなく、供給水中の脱酸素処理にも消費され、供給水から溶存酸素を除去するため、脱塩処理前後の供給水、濃縮水のいずれにおいても、酸化還元電位が低下し、塩素が発生せず、ひいては逆浸透膜の酸化劣化を防止できることが判った。従って、濃縮水の酸化還元電位を所定の値以

下の値に維持する上で、重亜硫酸ナトリウムの添加量は、例えば40～100ppmが好ましく、60～100ppmがより好ましい。40ppm未満では溶存酸素を十分に除去できず、特に濃縮水の酸化還元電位が所定の値を大幅に超えて好ましくなく、逆に100ppmを超えると供給水及び濃縮水の酸化還元電位の低下率が略一定になり、それ以上の添加効果が期待できなくなるからである。

【0036】また、重亜硫酸ナトリウムの添加量の効果は、図2を参照すればより明確になる。即ち、重亜硫酸ナトリウムを40ppm添加する時点から供給水の酸化還元電位に対する濃縮水の酸化還元電位の上昇率が格段に低くなり、濃縮水の酸化還元電位を極めて低い水準に維持することができ、逆浸透膜での酸化劣化を効率良く防止できる。

【0037】ところが、従来の添加量（3～11ppm）の場合には、下記表1からも明らかなように、供給水の酸化還元電位が240～150mVを示し、濃縮水の酸化還元電位が765～809mVと極めて高く、供給水と比較しても格段に上昇し、極めて強い酸化環境を形成することが判った。従って、3～11ppmの添加量では溶存酸素を除去できないため、逆浸透膜の近傍で強い酸化環境を形成する3条件（重亜硫酸ナトリウム＋溶存酸素＋銅イオン等の重金属イオン）が揃い、より強い酸化環境が形成され、下記表1に示すように濃縮水の酸化還元電位が急激に上昇し逆浸透膜の制限値である350mVを遥かに超え、しかも塩素が発生することが判った。このことから上記実施態様と同様に逆浸透膜の酸化劣化を防止するには、供給水側の酸化還元電位を管理するよりも濃縮水側の酸化還元電位を管理することの方が極めて重要であることが判る。尚、重亜硫酸ナトリウムの添加量が極めて少ない1ppmの場合には、下記表1から明らかなように供給水側及び濃縮水側とも酸化還元電位が比較的低く、塩素の発生が認められないが、このような低い添加量では重亜硫酸ナトリウムを添加する当初の目的である残留塩素（滅菌用として添加した塩素の余剰分）を余裕をもって安全に除去できないため、重亜硫酸ナトリウムの添加量としては実用的でない。

【0038】

【表1】



SBS添加量とORPとの関係

| SBS濃度<br>(ppm) | RO供給水   |         | RO濃縮水   |          |
|----------------|---------|---------|---------|----------|
|                | ORP(mV) | 残塩(ppm) | ORP(mV) | 残塩(ppm)  |
| 1              | 200     | 0       | 350     | 0        |
| 3              | 240     | 0       | 785     | 0.05~0.1 |
| 9              | 240     | 0       | 780     | 0.1      |
| 11             | 150     | 0       | 809     | 0.2      |
| 40             | 108     | 0       | 295     | 0        |
| 60             | 100     | 0       | 150     | 0        |
| 100            | 80      | 0       | 130     | 0        |

SBS : 重亜硫酸ナトリウム  
ORP : 酸化還元電位  
RO : 逆浸透装置

【0039】従って、本実施形態によれば、溶存酸素を脱気除去する方法に代えて、溶存酸素をも除去できる量の重亜硫酸ナトリウムを40~100ppm添加することにより、真空脱気により溶存酸素を除去する場合と同様の作用効果を期することができる。

【0040】また、本発明の脱塩処理方法は濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持する点に特徴を有し、その具体的な方法として、濃縮水で強い酸化環境を形成する条件（重亜硫酸ナトリウム+溶存酸素+銅イオン等の重金属イオン）のうち、一要素である溶存酸素を前処理水から除去する方法について説明したが、前処理水中の銅イオン等の重金属イオンの酸化触媒作用を失効させる方法であっても同様の作用効果を期することができる。この方法として、例えば薬品添加手段として銅イオン等の重金属イオンとキレート化合物を作るマスキング剤を添加する装置を設け、前処理水にマスキング剤を添加し、重金属イオンのキレート化合物を作る方法がある。

【0041】次に、本発明の脱塩処理装置の運転方法の一実施態様について説明する。上記各実施態様は被処理水の脱塩処理するに当たり、被処理水中で酸化環境を作る条件のうち、前処理水から溶存酸素を除去し、溶存酸素の除去により脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持する脱塩処理方法について具体的に説明したが、本発明の脱塩処理装置の運転方法は、逆浸透膜において酸化環境を作る条件のうち、逆浸透膜での重金属類の蓄積量を濃縮水の酸化還元電位を介して管理し、濃縮水の酸化還元電位がその管理値に達した時点で逆浸透膜を酸洗浄により除去するようにした運転方法で、この運転方法は、従来の脱塩処理方法に対しても本発明の脱塩処理方法に対しても適用することができるが、従来の脱塩処理方法に適用した場合にも顕著な効果を発揮する。濃縮水の酸化還元電位を監視手段としてはORP計12Aが用いられる。

【0042】即ち、本実施態様の運転方法の場合には、

脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位をORP計12Aで監視し、その酸化還元電位を所定の値（逆浸透膜の制限値、例えば350mV）以下に維持するために、この所定の値以下の値（例えば、300mV）を濃縮水の酸化還元電位の管理値として設定し、ORP計12Aで測定した酸化還元電位の値が管理値に達した時に、脱塩処理装置1を一旦停止し、高圧逆浸透装置7の第1、第2逆浸透膜モジュール71、72をクエン酸等を用いて酸洗浄し、各モジュール71、72の逆浸透膜に蓄積された重金属類を除去した後、運転を再開する。管理値の監視方法としては、例えば、脱塩処理装置の制御装置（図示せず）に管理値をソフト的に設定し、ORP計12Aの測定値が管理値に達した時に制御装置を介して自動的に警報を発し、その旨オペレータに報知する方法、あるいはオペレータがORP計12Aによる測定値を直接目視により監視する方法等がある。従って、脱塩処理方法自体は溶存酸素、重亜硫酸ナトリウム及び銅イオン等の重金属イオンが共存する従来の脱塩処理方法で脱塩処理を行っても、逆浸透膜で強い酸化環境が形成される前に、ORP計12Aの測定値が管理値に達した時点で銅イオン等の重金属類の蓄積量が逆浸透膜の許容値に達したことを知ることができ、この時点で重金属類を除去することにより濃縮水の酸化還元電位の値を常に所定の値以下に維持することができる。尚、この運転方法において、上記管理値を所定の値からかけ離れた低い値に設定すると、酸洗浄の回数が増えて脱塩処理装置1を運転する上で好ましくなく、現実的でない。

【0043】さて、実際に高圧逆浸透装置7の各逆浸透膜モジュールをクエン酸洗浄した後、脱塩処理装置1を運転し、運転の間に、高圧逆浸透装置7の供給水及び濃縮水それぞれの酸化還元電位及び塩素をORP計12、12A及びC1、検出点13、13Aで測定し、測定結果を逐次監視した。そして、ORP計12、12Aの複数の計測値の平均値を求めた結果、供給水の酸化還元電位の平均値が130mV、濃縮水のそれが150mV

で、所定の値である350mVより格段に低い値を示し、濃縮水の酸化還元電位の実質的な上昇は認められず、また、残留塩素も検出されなかった。ところが、酸洗浄を行わず、銅イオンが付着したまま同様の脱塩処理を継続して行くと、ORP計12Aで測定される濃縮水の酸化還元電位の値は表1（重亜硫酸ナトリウムの添加量が9ppmの場合）に示すように供給水で240mV、濃縮水で780mVで、所定の値より遥かに高く、濃縮水の酸化還元電位が急激に上昇して逆浸透膜モジュール71、72において強い酸化環境を形成し、逆浸透膜モジュール71、72を酸化劣化する虞があることが判った。この結果から、濃縮水の酸化還元電位をORP計12Aで監視しながら脱塩処理装置1を運転し、管理値に達した時点で第1、第2逆浸透膜モジュール71、72を酸洗浄することで、濃縮水の酸化還元電位を常に所定の値以下に維持することができ、両モジュール71、72の酸化劣化を防止する上で有効であることが判る。尚、ORP計12Aの測定値が300mVに達した時点で、高圧逆浸透装置7の第1、第2逆浸透膜モジュール71をクエン酸洗浄した結果、例えば逆浸透モジュール1本当たり11.44mgの銅が除去された。尚、脱塩処理時の供給水の銅イオン濃度は0.2ppbであり、濃縮水の銅イオン濃度は1.7ppbであった。

【0044】従って、本実施態様によれば、脱塩処理方法自体が従来方法と同一であっても、ORP計12Aで濃縮水の酸化還元電位の管理値を介して銅イオン等の重金属類の逆浸透膜での蓄積量を監視し、その蓄積量が逆浸透膜の許容値に達した時点を予め設定された管理値により知ることができ、その時点で逆浸透膜を酸洗浄して重金属類を除去することで常に濃縮水の酸化還元電位の値を所定の値以下に維持することができるため、前処理水中に溶存酸素、重亜硫酸ナトリウム及び銅イオン等の重金属イオンが共存する条件下で脱塩処理を行っても高圧逆浸透装置7等の逆浸透膜の酸化劣化を確実に防止することができる。

【0045】上述した本発明の運転方法の実施態様では従来の脱塩処理方法で脱塩処理する装置を運転する場合に本発明の運転方法を適用した例について説明したが、本発明は、酸化還元電位を常に所定の値以下に維持する前述した本発明の脱塩処理方法で脱塩処理する装置の運転に適用しても良い。

【0046】尚、本発明の脱塩処理方法及びその装置は上記実施形態に何等制限されるものではなく、真空脱気塔4による減圧の程度や重亜硫酸ナトリウムの添加量は必要に応じて適宜設定することができる。要は、本発明の脱塩処理方法及びその装置は脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持する脱塩処理方法及び装置や、濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持するために、被処理水の溶存酸素を真空脱気や重亜硫酸ナ

トリウムにより除去する脱塩処理方法及び装置であれば良く、そのような発明であれば本発明に包含される。また、本発明の脱塩処理装置の運転方法は、濃縮水の酸化還元電位が管理値に達した時に逆浸透膜を酸洗浄して逆浸透膜に蓄積された重金属類を除去する運転方法であれば良く、そのような発明であれば本発明に包含される。

【0047】また、本発明は、被処理水が銅イオン等の重金属を含有したり、逆浸透膜装置の入口から重金属が混入したり、逆浸透膜装置の洗浄水や水張り水等から逆浸透膜装置内に重金属が混入したりすることにより逆浸透膜モジュールの濃縮水側に重金属が蓄積する場合に有効である。

【0048】

【発明の効果】本発明の請求項1～請求項8に記載の発明によれば、銅イオン等の重金属イオンの存在下でも逆浸透膜による濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持するようにしたため、逆浸透膜の酸化劣化を確実に防止し、脱塩率の低下を抑制することができる逆浸透膜を用いた脱塩処理方法及びその装置を提供することができる。

【0049】また、本発明の請求項9に記載の発明によれば、脱塩処理後の濃縮水の酸化還元電位を監視し、その酸化還元電位を所定の値以下に維持するために、逆浸透膜を酸洗浄してこの逆浸透膜に蓄積された重金属類を除去するようにしたため、銅イオン等の重金属イオンの存在下で脱塩処理を行っても濃縮水の酸化還元電位を所定の値以下に維持し、逆浸透膜の酸化劣化を防止することができる逆浸透膜を用いた脱塩処理装置の運転方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の逆浸透膜を用いた脱塩処理方法の一実施態様に好適に用いられる逆浸透方式の脱塩処理装置を示す構成図である。

【図2】重亜硫酸ナトリウムの添加量と濃縮水の酸化還元電位と供給水の酸化還元電位の差との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

4 真空脱気塔（溶存酸素を除去する手段）

7 高圧逆浸透装置

9 低圧逆浸透装置

11 重亜硫酸ナトリウムの供給源（溶存酸素を除去する手段）

12A ORP計（濃縮水の酸化還元電位を監視する手段）

71 高圧逆浸透装置の第1逆浸透モジュール

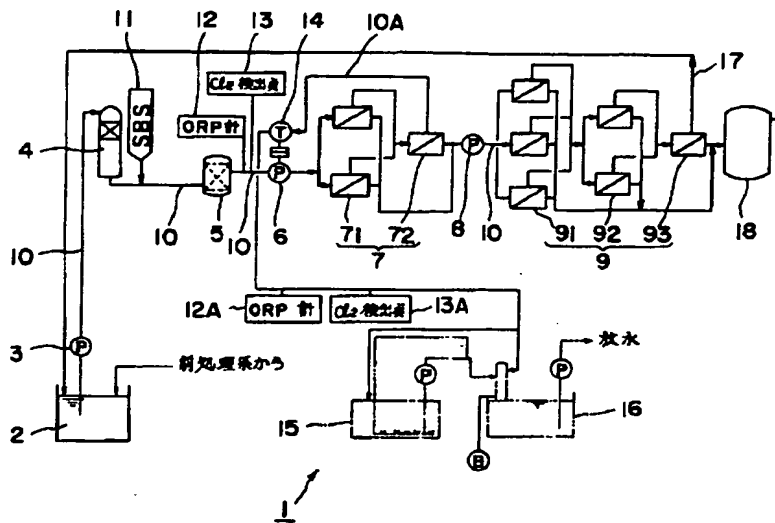
72 高圧逆浸透装置の第2逆浸透モジュール

91 低圧逆浸透装置の第1逆浸透モジュール

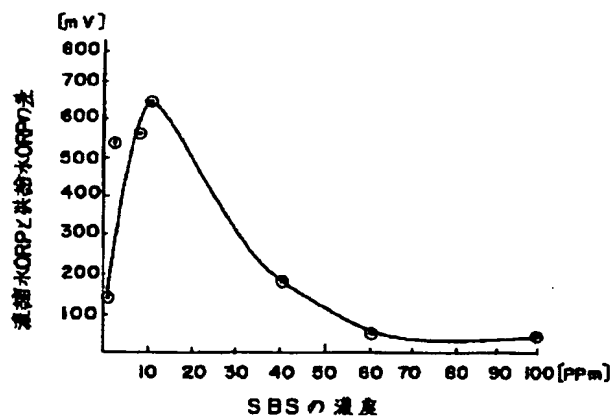
92 低圧逆浸透装置の第2逆浸透モジュール

93 低圧逆浸透装置の第3逆浸透モジュール

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年5月8日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項5】 被処理水に重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加する薬品添加手段と、この薬品添加手段により添加された還元剤による脱塩素処理後の被処理水を脱塩処理する逆浸透膜を用いた逆浸透手段とを備えた脱塩処理装置において、上記逆浸透手段から流出する濃縮水の酸化還元電位を監視する手段を上記逆浸透手段の下流側に設けたことを特徴とする逆浸透膜を用いた脱塩処理装

置。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】また、本発明の請求項5に記載の逆浸透膜を用いた脱塩処理装置は、被処理水に重亜硫酸ナトリウム等の還元剤を添加する薬品添加手段と、この薬品添加

手段により添加された還元剤による脱塩素処理後の被処理水を脱塩処理する逆浸透膜を用いた逆浸透手段とを備えた脱塩処理装置において、上記逆浸透手段から流出す\*

\* 濃縮水の酸化還元電位を監視する手段を上記逆浸透手段の下流側に設けたことを特徴とするである。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 61/08

B 0 1 D 61/08

61/12

61/12

(72)発明者 村上 良明

東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガ  
ノ株式会社内

(72)発明者 下坂 和孝

東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガ  
ノ株式会社内